



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 27 778 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 L 61/22
C 08 L 59/00

⑳ Aktenzeichen: 100 27 778.0
㉔ Anmeldetag: 7. 6. 2000
㉕ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

DE 100 27 778 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Ströfer, Eckhard, Dr., 68163 Mannheim, DE; Müller,
Christian, 68167 Mannheim, DE; Sohn, Martin, Dr.,
68229 Mannheim, DE; Kaibel, Gerd, Dr., 68623
Lampertheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durch Umsetzung von mindestens einem Amin (a) mit einem Gemisch (b), das Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fraktionierung des Gemisches (b) und eine Umsetzung mit dem Amin (a) in einer Reaktionskolonne erfolgt, wobei das Amin (a) und der mit dem Amin (a) reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) sich im Gegenstrom zueinander bewegen.

DE 100 27 778 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durch Umsetzung von mindestens einem Amin (a) mit einem Gemisch (b), das Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fraktionierung des Gemisches (b) und eine Umsetzung mit dem Amin (a) in einer Reaktionskolonne erfolgt.

[0002] Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten sind allgemein bekannt. Die Herstellung von Methylendi(phenylamin), im Folgenden auch als MDA bezeichnet, ist eine der wichtigsten technischen Umsetzungen von Aminen mit Formaldehyd. Diese erfolgt üblicherweise durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Umsetzung von Anilin mit Formaldehyd in Gegenwart von sauren Katalysatoren. Bei dieser Umsetzung wird neben dem Hauptprodukt in geringem Ausmaß das unerwünschte Nebenprodukt N-Methyl-MDA gebildet. Dieses Nebenprodukt wirkt sich insbesondere bei der anschließenden Umsetzung des MDAs mit Phosgen zur Herstellung von Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) negativ aus, da N-Methyl-MDA eine Vorläuferverbindung für chlorierte Nebenprodukte im MDI darstellt. Ähnliche Probleme mit unerwünschten Nebenprodukten treten auch bei anderen Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten auf.

[0003] Zur Verringerung von N-Methyl-MDA als Nebenprodukt bei der Herstellung von MDA sind verschiedene Verfahren bekannt.

[0004] US-A-5,286,760 beschreibt für eine kontinuierliche MDA-Herstellung eine Teilneutralisierung des Reaktionsgemisches zwischen der Kondensationsstufe von zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Formaldehyd und der anschließenden Umlagerung der intermediär gebildeten Aminobenzylamine zum MDA.

[0005] EP-A-451 442 und DD-A-238 042 offenbaren für ein kontinuierliches Verfahren zur MDA-Herstellung die Zugabe von Formaldehyd über mehrere Verfahrensstufen.

[0006] DD-A-295 628 beschreibt für ein diskontinuierliches Verfahren zur MDA-Herstellung die Zugabe des Formaldehyds in zwei Schritten während der Kondensationsstufe, wobei in der ersten Zugabe die Hauptmenge des Formaldehyds bei niedriger Temperatur erfolgt und die zweite Zugabe des restlichen Formaldehyds bei gleicher oder höherer Temperatur erfolgt.

[0007] Nachteilig bei diesen Verfahren ist die nicht ausreichende Absenkung des Gehaltes an N-Methyl-MDA im Produktgemisch, so daß für dieses technisch bedeutende Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt weiterhin ein Bedarf zur Verbesserung existiert.

[0008] In EP-A-934 922 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem ein Gemisch eingesetzt wird, das Poly(oxymethylen)glykole und gegebenenfalls monomeren Formaldehyd und/oder Methylenglykol enthält. Durch die Zugabe des Formaldehyds zum Anilin in Form der höheren Homologen ergibt sich somit der Vorteil, daß sehr hohe lokale Konzentrationen an monomerem Formaldehyd bei der Durchmischung mit dem Anilin ausgeschlossen werden können. Die Bildung des unerwünschten Nebenproduktes N-Methyl-MDA wird damit unterdrückt. Vorstehendes Gemisch wird bevorzugt durch eine Reaktionsmischpumpe oder eine Düse mit dem Anilin oder Anilin/Säuregemisch in Kontakt gebracht, d. h. in den Reaktor, in dem die Umsetzung mit dem Anilin erfolgen soll, eingespeist. Um unerwünschte Parallelreaktionen zu Nebenprodukten zu vermeiden, erfolgt die Zugabe des Formaldehyd enthaltenden Gemisches bevor-

zugt derart, daß eine möglichst rasche und vollständige Durchmischung mit dem Reaktionsgemisch, das sich in dem Reaktor befindet, stattfindet. Dies kann beispielsweise durch die Erzeugung einer turbulenten Strömung in der Mischkammer erreicht werden.

[0009] In dem beschriebenen Verfahren werden die Fraktionierung des Formaldehyds und die Umsetzung mit dem Amin seriell und in verschiedenen Apparaten durchgeführt. Wirtschaftlich vorteilhaft wäre es, eine Fraktionierung des Formaldehyd enthaltenden Gemisches und die Umsetzung mit dem Amin in einer Reaktionsvorrichtung vorzunehmen, ohne dabei die Selektivität der gewünschten Reaktion negativ zu beeinflussen.

[0010] Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten bereitzustellen, wobei eine Umsetzung von einem Amin oder Amingemisch mit einem Formaldehyd und/oder Formaldehydderivate umfassenden Gemisch technisch und wirtschaftlich vorteilhaft in einer Reaktionsvorrichtung erfolgt und wobei die Bildung der Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte in hoher Selektivität erfolgt.

[0011] Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, daß die Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durch Umsetzung von mindestens einem Amin (a) mit einem Gemisch (b) aus Poly(oxymethylen)glykolen, monomeren Formaldehyd, Methylenglykol und Wasser in einer Reaktionskolonne erfolgt, wobei in der Reaktionskolonne sowohl eine Fraktionierung des Gemisches (b) als auch eine Umsetzung des Amins (a) mit einem Anteil des fraktionierten Gemisches (b) erfolgt.

[0012] Gegenstand der Erfindung ist folglich ein Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durch Umsetzung von mindestens einem Amin (a) mit einem Gemisch (b), das Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fraktionierung des Gemisches (b) und eine Umsetzung mit dem Amin (a) in einer Reaktionskolonne erfolgt, wobei das Amin (a) und der mit dem Amin (a) reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) sich im Gegenstrom zueinander bewegen.

[0013] Das erfindungsgemäße mindestens eine Amin (a) ist ein beliebiges primäres oder sekundäres Amin oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Amine und wird in dieser Anmeldung allgemein als Amin (a) bezeichnet. Beispiele für das Amin (a) sind Anilin, Dipropylendiamin; N,N'-Dimethyldipropylendiamin; N,N'-Dimethyldipropylendiamin; Isophorondiamin; 4-Octandiamin, MDA (einzelne Isomere, Isomerengemisch und/oder Oligomere von MDA), N-Methylethylamin, n-Pentylamin, 6-Methyl-2-heptanamin, Dipentylamin, Diisopentylamin, Dihexylamin, Cyclopentylamin, N-Methylbenzylamin, R,S-1-Phenylethylamin, 1-Methyl-3-phenylpropylamin, 2,6-Xylidin, Ethylaminoethylamin, 2-Dimethylaminoethylamin, 2-Diisopropylaminoethylamin, N,N'-Dimethylpropandiamin-1,3, 3-Isopropylaminopropylamin, C11-Neodiamin, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon und N,N-Dimethyldipropylentriamin. Bevorzugt ist Anilin.

[0014] Das Amin (a) kann flüssig oder gasförmig in die Reaktionskolonne eingebracht werden. Es ist vorteilhaft, das Amin (a) an der Zulaufstelle möglichst intensiv mit der Flüssigkeit in der Reaktionskolonne zu vermischen. Es kann weiterhin vorteilhaft sein, Anteile der Flüssigkeiten, die sich bereits in der Reaktionskolonne befinden, aus dieser zu entnehmen und sie über eine eigene Mischeinrichtung, bevorzugt eine Mischdüse, eine Mischpumpe oder einen statischen Mischer, mit dem Amin (a) zu vermischen. Es ist alternativ auch möglich, das Amin vor Eintritt zu verdampfen

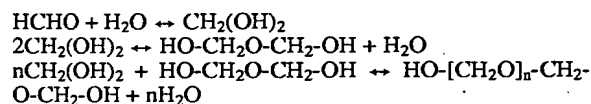
und dampfförmig in die Reaktionskolonne einzuspeisen. Auf gleiche Weise kann auch ein Gemisch (b) mit möglichst intensiver Durchmischung in die Reaktionskolonne eingebracht werden.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform kann das Amin (a) zusammen mit einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in die Reaktionskolonne eingebracht werden. Geeignet sind prinzipiell alle Lösungsmittel, die Amine lösen. Bevorzugte Lösungsmittel sind aus Wasser, Alkoholen, Ethern, Ketonen, aromatischen und aliphatischen, gegebenenfalls mit Halogenatomen substituierte, kohlenwasserstoffhaltigen Lösungsmitteln, ausgewählt. Beispiele für diese sind unter anderem Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, Dichlorbenzol, Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und Diethylisophthalat (DEIP). Ferner sind FCKWs und HFCKWs sowie anorganische Lösungsmittel, wie z. B. SbCl_3 , geeignet. Besonders bevorzugt sind Wasser und Chlorbenzol.

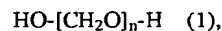
[0016] Wird das Amin (a) in einem der oben beschriebenen Lösungsmitteln oder einem Gemisch davon gelöst eingesetzt, so beträgt üblicherweise die Konzentration des Amins (a) in dem Lösungsmittel 5 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Amin (a) selbst als Lösungsmittel dienen.

[0018] Das erfindungsgemäße Gemisch (b) umfaßt Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)). Diese Bestandteile stehen miteinander in einem Gleichgewicht.



[0019] Die höheren Homologen des Formaldehyds sind im Rahmen dieser Erfindung unter dem Begriff Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) zusammengefaßt und sind Verbindungen der allgemeinen Formel 1



in der n eine natürlich Zahl ≥ 2 ist. Bevorzugt sind dabei Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), wobei n eine natürliche Zahl von 2 bis 15, besonders bevorzugt eine natürliche Zahl von 2 bis 9 bedeutet.

[0020] Unter Fraktionierung des Gemisches (b) ist im Rahmen dieser Erfindung zu verstehen, daß das in die Reaktionskolonne gegebene Gemisch (b), das gemäß vorstehender Gleichgewichtsreaktionen Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) enthalten kann, in der Reaktionskolonne aufgetrennt wird. Dabei reichern sich schwerer flüchtige Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) im Vergleich zu leichter flüchtigem monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) in einem tieferen Teil der Reaktionskolonne an und monomerer Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) entsprechend in einem höheren Teil der Reaktionskolonne. Es kann ebenfalls eine Auftrennung der einzelnen Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) erfolgen. Dabei reichern sich diese umso tiefer in der Reaktionskolonne an, je höher ihr Molekulargewicht ist. Unter Fraktionierung des Gemisches (b) ist im Rahmen dieser Erfindung jedoch nicht zu verstehen, daß innerhalb der Reaktionskolonne eine vollständige Auftrennung des Gemisches (b) erfolgen muß, d. h. es können sich an einer Stelle oder auf einem Boden der Reaktionskolonne verschiedene Bestandteile des zugegebenen Gemisches (b)

oder verschiedenen Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) befinden. Dabei hängt die Art der Fraktionierung des Gemisches (b) von der Zusammensetzung des eingesetzten Gemisches (b), aber auch von den Reaktionsbedingungen, wie Temperaturverlauf, Druck, pH-Wert, Wassergehalt und Konzentrationsverhältnisse in der Reaktionskolonne ab.

[0021] Der reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) ist im Rahmen dieser Erfindung eine Zusammensetzung, die mit dem Amin (a) zu dem gewünschten Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt reagieren kann und die durch Fraktionierung des in die Reaktionskolonne eingebrachten Gemisches (b) entsteht und überwiegend aus einem oder mehreren Bestandteilen des Gemisches (b) besteht.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform umfaßt der reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) überwiegend ein Gemisch aus verschiedenen Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)), das gegebenenfalls zusätzlich geringe Mengen an monomerem Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)) umfaßt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt der reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) überwiegend ein Gemisch aus Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)) der allgemeinen Formel 1, wobei n 2 bis 9, mehr bevorzugt 2 bis 5 bedeutet.

[0023] Das Gemisch (b) kann flüssig oder gasförmig in die Reaktionskolonne eingebracht werden.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch (b) in die Reaktionskolonne eingebracht, das in Form einer wäßrigen Lösung von 1 bis 55 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 50 Gew.-% vorliegt. Dabei ist das Molverhältnis von Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) zur Summe aus monomerem Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)) $> 1 : 0,6$ und bevorzugt $> 1 : 0,4$ bis $1 : 0$. Ferner liegen bevorzugt Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) im Gemisch (b) vor, für die n 2 bis 10 ist und besonders bevorzugt für die n 2 bis 5 ist. Diese Lösungen des Gemisches (b) können aus einer üblichen Formalinlösung durch bekannte Verfahren zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der höheren Homologe hergestellt werden, beispielsweise in einer Destillationseinrichtung oder einem Dünnschichtverdampfer. Da sich das Gleichgewicht zwischen den höheren Homologen des Formaldehyds und dem monomeren Formaldehyd in Lösung bei üblichen Temperaturen von 30 bis 70°C innerhalb von 0,5 bis 15 Minuten wieder einstellt, d. h. eine Anreicherung an höheren Homologen in der Lösung nicht mehr vorliegt, bringt man in einer bevorzugten Ausführungsform die Lösung des Gemisches (b) mit hohem Anteil an höheren Homologen des Formaldehyds innerhalb von 10 Minuten, bevorzugt innerhalb von nicht mehr als 2 Minuten nach deren Herstellung in die Reaktionskolonne ein.

[0025] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Gemisch (b) gasförmig in die Reaktionskolonne eingebracht. Dabei ist ein Molverhältnis von Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)) zur Summe aus monomeren Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)) $< 1 : 5$ bevorzugt und von $< 1 : 20$ besonders bevorzugt. In der Regel liegt als Hauptbestandteil monomerer Formaldehyd (b(ii)) vor. Das Gemisch (b) wird üblicherweise gasförmig bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C, bevorzugt bei 80 bis 120°C in die Reaktionskolonne eingebracht.

[0026] Wird das Gemisch (b) gasförmig in die Reaktionskolonne eingebracht, so liegen bevorzugt Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) vor, für die n 2 bis 4 ist. Weiterhin liegt bei der gasförmigen Zugabe des Gemisches (b) der Gehalt an Wasser (b(iv)) im Gemisch (b) üblicherweise bei weniger als 50 Gew.-%, bevorzugt weniger als 5 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird bei der gasförmigen Zugabe des Gemisch (b) wasserfrei zu-

gegeben.

[0027] Es ist weiterhin möglich, daß Fraktionen, die bei der Herstellung und Reinigung von Formaldehyd in einer entsprechenden Destillationskolonne anfallen und die das erfindungsgemäße Gemisch (b) enthalten, entnommen und in die erfindungsgemäße Reaktionskolonne eingebracht werden können.

[0028] Ferner kann in einer weiteren Ausführungsform das Amin (a) und das Gemisch (b) in einer externen Mischvorrichtung gemischt und anschließend über eine geeignete Vorrichtung, bevorzugt eine Düse, in die Reaktionskolonne eingespeist werden.

[0029] Umsetzungen in einer Reaktionskolonne, auch Reaktivdestillationen genannt, sind dem Fachmann allgemein bekannt. Industriell eingesetzt werden sie unter anderem bei Veretherungen, wie beispielsweise bei der Herstellung von Methyltertiärbuthylether und Tertiäramylmethylether.

[0030] Ein wichtiger Punkt bei einer Reaktivdestillation ist die Bereitstellung der für den Reaktionsablauf nötigen Verweilzeit. In den meisten Fällen ist es erforderlich, die Verweilzeit der Flüssigkeit in der Reaktionskolonne im Vergleich zu einer nichtreaktiven Destillation gezielt zu erhöhen. Dies zwingt häufig zu Sonderkonstruktionen, beispielsweise zu Bodenkolonnen mit Glockenböden und stark erhöhtem Füllstand, zu hohen Verweilzeiten in den Ablaufschächten von Bodenkolonnen oder auch zu separat angeordneten außenliegenden Verweilzeitbehältern. Diese Reaktionskolonnen sind stark vom Durchsatz abhängig und das Teillastverhalten ist problematisch. Nur in Sonderfällen kann eine Unabhängigkeit von der Verweilzeit durch den Reaktionsmechanismus erreicht werden (z. B. Ionenreaktionen, bei denen die Reaktion spontan erfolgt). In einigen Fällen müssen zur Bereitstellung des Reaktionsvolumens zusätzlich außenliegende Behälter vorgesehen werden. Füllkörper- und Packungskolonnen sind mit dem Nachteil behaftet, daß in ihnen nur eine relativ kleine Verweilzeit der Flüssigkeit verwirklicht werden kann. Gegebenenfalls muß die Reaktionstemperatur erhöht werden, um die benötigte Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, was zu einer schlechteren Selektivitäten der Reaktion führen kann.

[0031] Bei homogen katalysierten Reaktivdestillationen werden meist nichtflüchtige oder hochsiedende Katalysatoren eingesetzt, wie z. B. Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Laugen oder Alkoholate. In Einzelfällen können jedoch auch homogene Katalysatoren verwendet werden, deren Siedepunkt im Bereich der Reaktanten liegt, beispielsweise Salpetersäure, die durch die Destillationswirkung überwiegend in der Kolonne verbleiben.

[0032] Heterogene Katalysatoren werden meist in Form von festen Katalysatorbetten innerhalb der Kolonne oder in separaten Behältern außerhalb der Reaktionskolonne untergebracht. Sie können als Schüttungen zum Einsatz kommen, beispielsweise bei Ionentauscherharzen, zu Füllkörpern geformt werden, beispielsweise zu Raschigringen gepreßte Ionentauscher, in Filtergewebe eingebracht und zu Rollen (sogenannte "Bales") oder Kolonnenpackungen geformt werden, auf Destillationspackungen aufgebracht werden oder als Suspension in der Kolonne eingesetzt werden.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren beschreibt nun die Umsetzung von einem Amin (a) mit einem Gemisch (b) in einer Reaktionskolonne. Dabei erfolgen in der Reaktionskolonne zwei unterschiedliche Reaktionen. Zum einen wird das zugegebene Gemisch (b) fraktioniert, zum anderen wird das Amin (a) mit einem fraktionierten Anteil des Gemisches (b) umgesetzt.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform liegt in der Reaktionskolonne eine Temperatur zwischen 10°C und 230°C, bevorzugt zwischen 25°C und 150°C vor. Ferner

liegt ein Absolutdruck zwischen 0,1 mbar und 50 bar, bevorzugt zwischen 0,5 mbar und 2 bar vor. Das Temperaturprofil in der Reaktionskolonne stellt sich entsprechend der gewünschten Zielprodukte und der Einsatzstoffe ein. So hat z. B. die Temperaturverteilung bei der Umsetzung von Anilin mit einem Gemisch (b) unter anderem einen Einfluß auf die Isomerenverteilung des MDAs im Produkt. Falls bevorzugt 2,2'- und/oder 2,4'-MDA hergestellt werden sollen, kann eine hohe Temperatur vorteilhaft sein.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird eine Bodenkolonne als Reaktionskolonne verwendet, wobei Siebböden, Ventilböden oder Glockenböden handelsüblicher Ausführung verwendet werden. Gegebenenfalls können diese Böden durch separate Verweilzeitbehälter ergänzt werden. Die theoretische Trennstufenzahl der Reaktionskolonne liegt in der Regel bei 5 bis 60, bevorzugt bei 20 bis 35.

[0036] Die Verweilzeit der Flüssigkeit in den Füllkörpern, Packungen oder Böden der Reaktionskolonne liegt zwischen einigen Sekunden bis hin zu einer Stunde, bevorzugt im Bereich von 2 sec bis 2500 sec, je Trennstufe. Sie muß nicht auf allen Böden identisch sein. Die Gesamtverweilzeit der Flüssigkeit beträgt üblicherweise 5 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 30 Minuten.

[0037] Alternativ zu einer Bodenkolonne kann auch eine Füllkörper- und Packungskolonne zum Einsatz kommen, wobei durch entsprechende konstruktive Auslegung der Kolonneneinbauten die bevorzugten Trennstufen und Verweilzeiten erreicht werden können. Besonders geeignet sind spezielle Kolonnenpackungen, die in Teilbereichen eine Sprudelschicht mit erhöhtem Flüssigkeitsinhalt und gleichzeitig eine hohe Trennstufenzahl ermöglichen. Diese Packungen ermöglichen es aufgrund ihrer Charakteristik, durch Änderung der Heizleistung um etwa 10% die Verweilzeit der Flüssigkeit um etwa den Faktor 3 zu verändern. Auf diese Weise kann die Verweilzeit während des Betriebs der Anlage hinsichtlich Durchsatz und Selektivität optimiert werden. Die konventionellen Kolonneneinbauten sind demgegenüber hinsichtlich ihrer Flüssigkeitsverweilzeit nur wenig beeinflussbar.

[0038] In den Figuren bedeuten:

1 Reaktionskolonne

2 Zugabestelle Amin (a)

3 Alternative Zugabestellen Amin (a)

4 Zugabestelle Gemisch (b)

5 Alternative Zugabestellen Gemisch (b)

6 Entnahmestelle monomerer Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)), Wasser (b(iv)) und überschüssiges Amin (a)

7 Entnahmestelle Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt.

[0039] Fig. 1 veranschaulicht schematisch eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Hierbei wird ein erfindungsgemäßes Gemisch (b) in Form einer wäßrigen Lösung in den oberen Teil der Kolonne eingespeist. Das Gemisch (b) kann an einer oder mehreren Stellen auf einen oder mehreren Böden verteilt zugegeben werden. In der Reaktionskolonne erfolgt nun eine Fraktionierung des zugegebenen Gemisches (b). Monomerer Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) gehen über den Kopf der Reaktionskolonne ab oder werden, bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen, im Verstärkungsteil der Reaktionskolonne in einer Gleichgewichtsreaktion wieder zu Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)) umgesetzt. Ferner kann gegebenenfalls überschüssiges Amin (a), üblicherweise in Form eines Wasser-Amin (a)-Azeotrops, ebenfalls über Kopf entfernt werden. Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) werden im Abtriebsteil der Kolonne angereichert, wo

sie sich auf den Böden mit dem Amin (a) umsetzen. Das Amin (a) kann im unteren Teil der Reaktionskolonne an einer oder mehreren Stellen auf einen oder mehreren Böden verteilt zugegeben werden. Am Sumpf der Kolonne erfolgt der Abzug des Reaktionsproduktes, gegebenenfalls im Gemisch mit Wasser, Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)) und überschüssigem Amin. Bevorzugt werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß das Reaktionsprodukt weitgehend wasser- und aminfrei anfällt. Das am Kopf der Reaktionskolonne abgezogene Gemisch aus monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) kann alternativ in einem Verweilzeitbehälter wieder ins Gleichgewicht mit den höheren Homologen gebracht und dann wieder als Gemisch (b) in die Reaktionskolonne eingespeist werden.

[0040] Wird als Amin (a) beispielsweise Anilin gewählt und das erfinderische Verfahren wie vorstehend erläutert und in Fig. 1 veranschaulicht durchgeführt, so kann man als Hauptprodukt 4,4'-Methylendi(phenylamin) in hoher Selektivität erhalten. Die Bildung von N-Methyl-MDA ist geringfügig.

[0041] Wird ferner als Amin (a) beispielsweise MDA gewählt und das erfinderische Verfahren wie vorstehend erläutert und in Fig. 1 veranschaulicht durchgeführt, so kann man Oligomere von MDA in hoher Selektivität erhalten.

[0042] Ist jedoch beispielsweise die Bildung von N-Methyl-MDA gewünscht, so wird Anilin mit einem Gemisch (b) gemäß nachstehender Ausführungsform umgesetzt.

[0043] Fig. 2 veranschaulicht eine weitere bevorzugte Ausführungsform. Hierbei wird ein erfindungsgemäßes Gemisch (b) gasförmig an einer oder mehreren Stellen im unteren Teil der Reaktionskolonne eingespeist. Im Abtriebsende der Kolonne wird dann das Gemisch (b) fraktioniert, wobei überwiegend monomere Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)) in den Verstärkungsteil der Reaktionskolonne gelangen, wo sie sich mit dem Amin (a) umsetzen, das an einer oder mehreren Zugabestellen im oberen Teil der Reaktionskolonne eingespeist wird. Am Sumpf der Reaktionskolonne kann das Reaktionsprodukt abgenommen werden.

[0044] In einer in Fig. 2 veranschaulichten Ausführungsform umfaßt vorzugsweise der reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) ein Gemisch aus überwiegend monomeren Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)), das gegebenenfalls zusätzlich geringe Mengen Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) umfaßt.

[0045] Es kann vorteilhaft sein, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens einen Katalysator einzusetzen. Bevorzugt wird ein saurer Katalysator verwendet. Handelt es sich dabei um einen homogenen Katalysator, so wird dieser bevorzugt im Gemisch mit einem der Feedströme, besonders bevorzugt mit dem Aminstrom, zugegeben. Als homogene Katalysatoren sind besonders Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure geeignet.

[0046] Wird als homogener Katalysator Salzsäure verwendet, so kann diese gasförmig oder flüssig eingesetzt werden.

[0047] Handelt es sich um einen Heterogenkatalysator, so befindet sich vorzugsweise dieser auf den Böden der Kolonne. Es können verschiedene in der Literatur beschriebene Formen zur Unterbringung des Heterogenkatalysators in Bodenkolonnen benutzt werden. Ebenso ist es möglich, katalytisch aktive Packungen oder Füllkörper zu benutzen. Besonders geeignet ist die Unterbringung des Katalysators zwischen Gewebelagen, die zu geordneten Packungen geformt werden.

[0048] Als heterogene Katalysatoren sind Ionenaustauscher, Tone, Zeolithe, Silica-Alumina-, Wolfram- oder Mo-

lybdänoxide auf diversen Trägern wie beispielsweise TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 und Al_2O_3 vorteilhaft und saure Ionenaustauscher besonders vorteilhaft. Die genannten Katalysatoren können gegebenenfalls in beliebiger Kombination dem erfinderischen Verfahren zugesetzt werden.

[0049] Alternativ ist es auch möglich, das Amin (a) in Form eines sauren Salzes in das erfindungsgemäße Verfahren einzubringen. Bevorzugt liegt dabei das Amin (a) in Form eines Hydrochlorids, Sulfats oder Phosphats vor.

[0050] Das molare Verhältnis von Aminogruppen (a) zu Katalysator in der Reaktionskolonne beträgt im Fall eines homogenen Katalysators üblicherweise 1 : 0,6 bis 1 : 0,001, bevorzugt 1 : 0,3 bis 1 : 0,05. Im Fall eines heterogenen Katalysators liegt dieser bezogen auf das Amin (a) mit 1 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% in der Reaktionskolonne vor.

[0051] Das in der Reaktionskolonne üblicherweise vorliegende molare Verhältnis von eingesetztem Formaldehyd, berechnet durch theoretisch vollständigen Abbau des eingesetzten Gemisches (b) zu monomeren Formaldehyd (b(ii)), zu eingesetzten Aminogruppen (a) beträgt üblicherweise 1 : 1,7 bis 1 : 7,5, bevorzugt 1 : 1,8 bis 1 : 5 und besonders bevorzugt 1 : 1,9 bis 1 : 3.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukten durch Umsetzung von mindestens einem Amin (a) mit einem Gemisch (b), das Poly(oxymethylen)glykole (b(i)), monomeren Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine Fraktionierung des Gemisches (b) und eine Umsetzung mit dem Amin (a) in einer Reaktionskolonne erfolgt, wobei das Amin (a) und der mit dem Amin (a) reagierende Anteil des fraktionierten Gemisches (b) sich im Gegenstrom zueinander bewegen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionskolonne eine theoretische Trennstufenzahl von 5 bis 60 aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Reaktionskolonne eine Temperatur zwischen 10°C und 230°C und ein Absolutdruck zwischen 0,1 mbar und 50 bar vorliegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtverweilzeit in der Reaktionskolonne desamins (a) und des mit dem Amin (a) reagierenden Anteils des fraktionierten Gemisches (b) zwischen 5 und 120 Minuten liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich zusätzlich mindestens ein saurer heterogener Katalysator in der Reaktionskolonne befindet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Amin (a) und/oder dem Gemisch (b) mindestens ein saurer homogener Katalysator zugesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (b) gasförmig und in einem Molverhältnis von Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) zur Summe aus monomeren Formaldehyd (b(ii)) und Methylenglykol (b(iii)) $< 1 : 5$ in die Reaktionskolonne eingebracht wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (b) in Form einer wässrigen Lösung von 1 bis 55 Gew.-% und in einem Molverhältnis von Poly(oxymethylen)glykole (b(i)) zur Summe aus monomeren Formaldehyd (b(ii))

und Methylenglykol (b(iii)) > 1 : 0,6 in die Reaktionskolonne eingebracht wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß monomerer Formaldehyd (b(ii)), Methylenglykol (b(iii)) und Wasser (b(iv)) im Verstärkungsteil der Reaktionskolonne wieder in das Gleichgewicht mit Poly(oxymethylen)glykolen (b(i)) gebracht werden. 5

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin (a) aus Anilin, 10 Dipropylendiamin, N,N'-Dimethyldipropylendiamin, N,N'-Dimethyldipropylendiamin, Isophorondiamin, 4-Aminomethyl-1,8-Octandiamin, MDA oder Gemischen davon ausgewählt ist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als Amin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt Methylendi(phenylamin) und/oder Oligomere davon erhält. 15

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin (a) an einer oder mehreren Zugabestellen im unteren Teil der Reaktionskolonne und das Gemisch (b) an einer oder mehreren Zugabestellen im oberen Teil der Reaktionskolonne zugesetzt wird. 20

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin (a) an einer oder mehreren Zugabestellen im oberen Teil der Reaktionskolonne und das Gemisch (b) an einer oder mehreren Zugabestellen im unteren Teil der Reaktionskolonne zugesetzt wird. 25 30

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

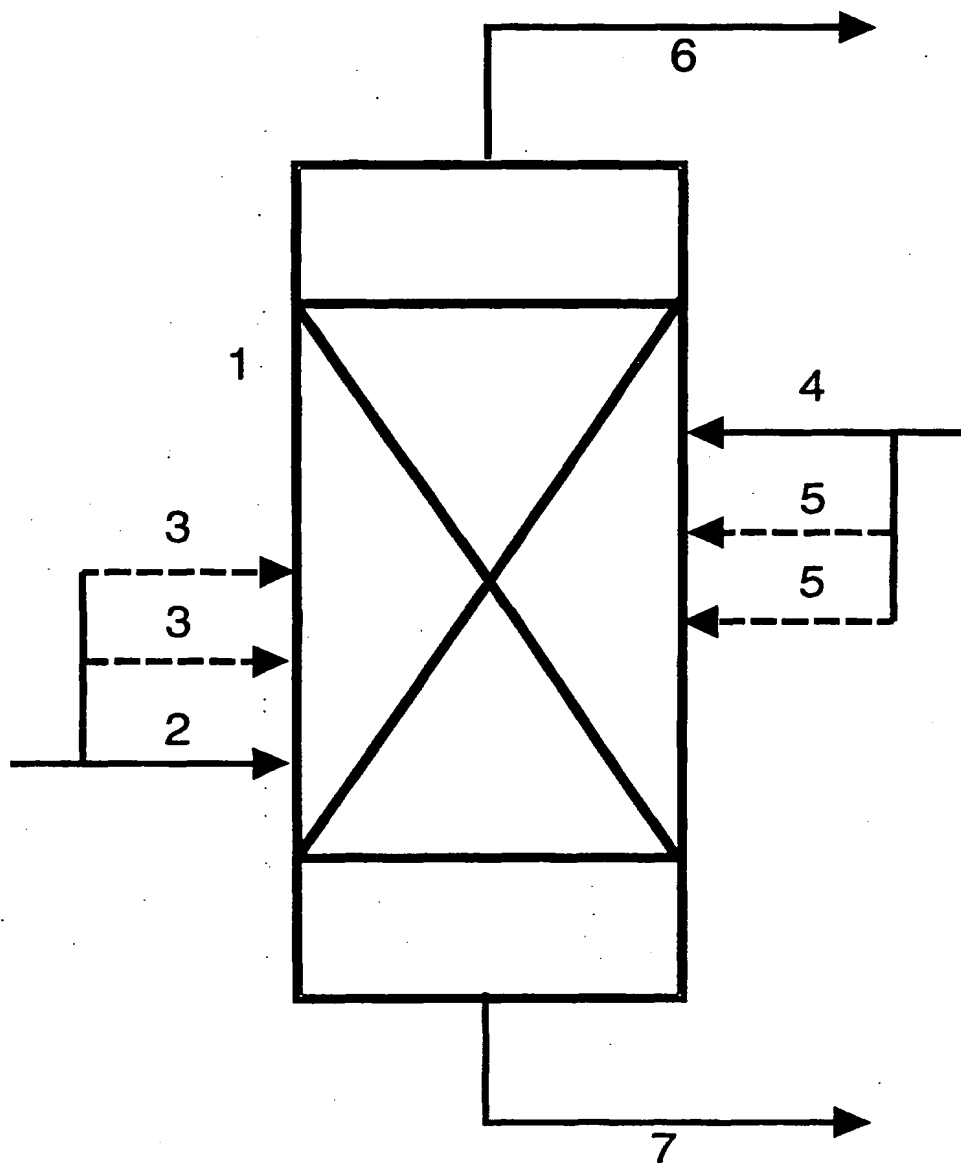
50

55

60

65

Figur 1



Figur 2

